



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift
⑩ DE 197 06 842 A 1

⑤① Int. Cl.⁶:
A 61 L 2/20

②① Aktenzeichen: 197 06 842.1
②② Anmeldetag: 21. 2. 97
④③ Offenlegungstag: 27. 8. 98

DE 197 06 842 A 1

⑦① Anmelder:
Binker Materialschutz GmbH, 90571 Schwaig, DE
⑦④ Vertreter:
Gaiser, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 90489 Nürnberg

⑦② Erfinder:
Binker, Joachim, 90518 Altdorf, DE; Binker,
Gerhard, Dr., 90607 Rückersdorf, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 39 29 637 C1
DE 1 95 06 631 A1
WO 93 13 659 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Inertbegasung mit subletalem Zusatz
⑤⑦ Bei einem Begasungsverfahren werden hohe Kohlendioxid-Konzentrationen oder niedrige Sauerstoffkonzentrationen mit subletalen Konzentrationen toxischer Begasungsmittel kombiniert, wodurch eine höhere Wirksamkeit im Vergleich zu reinen Inertbegasungen erreicht ist.

DE 197 06 842 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Begasen eines Behandlungsraumes mit Inertgasen, wobei dem Inertgas ein synergistisches weiteres Begasungsmittel mit einer an sich subletalen Konzentration zugesetzt wird, das die Wirksamkeit des Inertgases enorm steigert und die Einwirkzeiten der Inertgase deutlich reduziert.

Aus dem Artikel "A new method of using low levels of phosphine in combination with heat and carbon dioxide", D.K. Mueller, in: Practical use of fumigants and pheromones, Lübeck Dez. 1993 ist bekannt, daß die Wirksamkeit von Phosphorwasserstoff durch Zusatz von Kohlendioxid und Temperaturerhöhung gesteigert werden kann. Phosphorwasserstoff ist jedoch korrosiv, so daß bei diesem Begasungsverfahren Nachteile durch Folgeschäden auftreten können.

Aus der DE 39 29 637 C1 ist bekannt, Kohlendioxid mit Konzentrationen von ca. 60 Vol.-% im Vorratsschutz einzusetzen und vor der Gaseinleitung die Raumtemperatur, insbesondere die Wände des Behandlungsraumes, auf ca. 27°C zu erwärmen. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß das Erwärmen sehr zeit- und kostenintensiv ist und Hitzeschäden im Behandlungsraum an Elektroinstallationen und anderen wärmeempfindlichen Teilen auftreten können und Kohlendioxid alleine in den vorgeschlagenen Zeiträumen nicht wirksam genug ist.

Aus der DE 195 06 631 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Sulfurylfluorid und andere Gase wie Kohlenmonoxid, Carbonylsulfid und Methyljodid mit Kohlendioxid-Konzentrationen bis zu 30 Vol.-% versetzt werden und das Kohlendioxid die Wirksamkeit des Begasungsmittels durch Einflußnahme auf die Respirationsgeschwindigkeit der Insekten erhöht. Der Kohlendioxid-Zusatz beschleunigt die Atmung der Schädlinge, so daß die Gaskonzentrationen an toxischem Begasungsmittel gesenkt werden können.

Aus der WO 93/13659 ist bekannt, Carbonylsulfid mit Kohlendioxid zu versetzen, um die Entflammbarkeit des Carbonylsulfids herabzusetzen. Die Carbonylsulfid-Konzentrationen bei diesem beschriebenen Verfahren sind jedoch noch so hoch, daß sich das Begasungsverfahren in eng bebautem Gebiet nur mit hohen Sicherheitsauflagen anwenden läßt. Außerdem kann sich Carbonylsulfid im vorgeschlagenen Mischungsverhältnis mit Kohlendioxid dennoch zu Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff zersetzen. Diese Zersetzungsreaktion ist unerwünscht, da der Schwefelwasserstoff zahlreiche Metalle angreift bzw. korrodiert.

Aufgabe der Erfindung war es deshalb, ein Begasungsverfahren vorzuschlagen, welches sich auch in dicht verbautem Gebiet anwenden läßt, rascher die Schädlinge abtötet als Inertgase alleine und keine Korrosionsschäden im Behandlungsraum oder am Behandlungsgut hinterläßt.

Die Aufgabe der Erfindung konnte dadurch gelöst werden, daß sehr hohe Kohlendioxid-Konzentrationen über ca. 40 Vol.-% oder Stickstoff-Atmosphären mit erniedrigtem Sauerstoff-Gehalt unter 13 Vol.-% im Behandlungsraum vorherrschen und dann Konzentrationen eines weiteren Gases, bevorzugt eines gesundheitsschädlich oder giftig oder sehr giftig zu klassifizierenden Gases, zugemischt werden, die an sich mit Luft im Gemisch nicht letal, sondern subletal auf die Schädlinge wirken würden. Durch die sehr hohen Inertgaskonzentrationen kommt es aber überraschenderweise zu einem synergistischen Effekt, der die Wirksamkeit der Inertgase enorm erhöht, was sich in wesentlich kürzeren Einwirkzeiten der Inertgase zeigt.

Da die Neutralgase bzw. Inertgase Kohlendioxid und/oder Stickstoff für sich alleine, also ohne Zusatz eines weiteren Begasungsmittels, sehr lange auf Schädlinge, insbesondere Insekten, einwirken müssen, bis diese absterben, und die Konzentrationen der zugemischten Begasungsmittel bzw. Gase für sich alleine im Gemisch mit Luft die Schädlinge nicht oder den Befall nur unvollständig abtöten, kommt es jetzt aber zu einer gegenseitigen Ergänzung, die sich dadurch auszeichnet, daß die Wirksamkeiten dieser Gasmischungen im Vergleich zu denen der Einzelkomponenten wesentlich erhöht sind. Der Effekt kommt jedoch bei Verwendung von Kohlendioxid nur bei Kohlendioxid-Konzentrationen über ca. 35 Vol.-% oder bei Stickstoff-Verwendung ab ca. 13 Vol.-% Sauerstoff oder niedriger zustande.

Die Kohlendioxid-Konzentrationen liegen dabei bevorzugt zwischen 40 und fast 100 Vol.-%, die Stickstoff-Konzentrationen zwischen 87 bis nahezu 100 Vol.-% bzw. der korrespondierende Sauerstoff-Restgehalt zwischen 13 und 0,1 Vol.-% oder noch niedriger. Die Konzentrationen der zugemischten Gase liegen zwischen 0,1 g/cbm und 15 g/cbm.

Die zugemischten Gase können insbesondere Nitrile, wie Acetonitril, Trichloracetonitril und Acrylnitril sowie Cyanwasserstoff oder Ameisensäureester, wie Ameisensäuremethylester, Ameisensäureethylester, Trichlorameisensäuremethylester als auch Sulfurylfluorid sein. Es können jedoch auch alle anderen gängigen Begasungsmittel zugesetzt werden, wie Phosphorwasserstoff, Methylphosphin, Ethylenoxid, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylbromid, Schwefelverbindungen, wie Schwefeldioxid, Carbonylsulfid, Schwefelkohlenstoff, Alkanylsulfonfluorid, wie Methansulfonfluorid, Senföle, Alkanylisothiocyanate, wie Methylisothiocyanat, sowie Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, als auch Halogenpikrine, wie Chlorpikrin, und Aldehyde, wie Formaldehyd sowie Halogeneneane, wie Chlorethan.

Bei den bisherigen Verfahren nach dem Stand der Technik sind diesen Gasen nur Kohlendioxid als "Atemanreger" in Konzentrationen bis maximal 30 Vol.-% zugesetzt worden.

Bevorzugt wird zunächst die hohe Kohlendioxid-Konzentration im Behandlungsraum eingestellt und dann das weitere Begasungsmittel zugesetzt. Dadurch ist erreicht, daß der Verlust des zusätzlich eingeleiteten Begasungsmittels minimiert ist. Würde nämlich zuerst das weitere Begasungsmittel eingeleitet werden und dann Kohlendioxid oder Stickstoff dann würde Kohlendioxid oder Stickstoff das bereits im Behandlungsraum befindliche zusätzliche Begasungsmittel verdrängen und dieses verstärkt ins Freie bzw. in die Umgebung des Behandlungsraumes unerwünschterweise gelangen.

Der Behandlungsraum kann ein Raum in einem Gebäude sein, ein gesamtes Gebäude unter Folie oder in einer sonstigen Abdichtung oder Hülle, ein Kirchen- oder Museumsraum, eine Mühle oder ein lebensmittelverarbeitender Betrieb, ein Lager, insbesondere zur Lagerung von Vorräten ein Folienzelt oder Folienbubble, eine ortsfeste oder bewegliche Kammer, ein Folienkäfig, insbesondere wie er bei der Teilbegasung eines Hochaltars, einer Kanzel, einer Orgel oder Empore oder eines Gestühls in einem Kirchenraum ausgebildet wird, ein Silo oder eine Silozelle, ein Fortbewegungs- oder Transportmittel, wie Schiff Flugzeug oder Eisenbahnwaggon, ein Container, ein Foliensack oder eine Druckkammer mit Über- oder Unterdruck, ein Sackstapel, Partien, insbesondere Getreidepartien oder Getreidescheiben, oder sonstige Hohlräume, die sich beim Einschlagen oder Abdichten von Materialien mit Folien oder Zelten ergeben, wie z. B. bei Rundhölzern unter Folie im Wald etc.

Das Kohlendioxid kann dabei aus Vorratsbehältern, Stahlflaschen oder Tankanlagen stammen oder aus Inertgas-Generatoren hergestellt sein, insbesondere durch Verbrennen von Propan- oder Butan-Gas. Der Stickstoff kann ebenfalls aus Vorratsbehältern, Tankanlagen, Inertgas-Generatoren oder katalytischen Verbrennungsanlagen oder aus PSA- oder Membran-Trennanlagen stammen.

Der besondere Vorteil der Erfindung liegt darin, daß z. B. Mühlenbetriebe in sehr kurzer Zeit (8 bis 48 Stunden) desinsektiert werden können und es sich weder lange Stillstandzeiten noch Emissionsprobleme ergeben. Letzteres deshalb, weil die zugesetzten Gase/das zugesetzte Gas in sehr niedrigen Konzentrationen vorliegen/vorliegt. Durch Temperaturerhöhung wird die Wirksamkeit des Verfahrens noch weiter erhöht. Temperaturen bis 42°C sind günstig und noch wirtschaftlich.

Nachfolgend sind Versuchsergebnisse gezeigt, die zeigen, daß das erfindungsgemäße Verfahren zu einer schnelleren und vollständigen Abtötung der untersuchten Schädlinge im Vergleich zum Stand der Technik führt.

Tabelle 1

Konzentration "Sulfurylfluorid: Kohlendioxid" zu Begasungsbeginn	Mindesteinwirkzeit in Stunden zur Abtötung der Kornkäfer/Mehlmotten-Brut (100% Mortalität), 32°C
Sulfurylfluorid : Kohlendioxid=15 g/cbm: 8 Vol.-% (Stand der Technik)	69,5
Sulfurylfluorid: Kohlendioxid=15 g/cbm: 55 Vol.-% (Erfindung)	22,5
Sulfurylfluorid: Kohlendioxid=2 g/cbm: 12 Vol.-% (Stand der Technik)	100% Mortalität auch nach 100 Stunden nicht erreicht. Eier entwickeln sich nach Versuch
Sulfurylfluorid: Kohlendioxid=2 g/cbm: 75 Vol.-% (Erfindung)	42,5

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgend aufgeführten Beispielen und den Unteransprüchen.

Beispiel 1

In einem Getreidelager liegt Befall durch den Kornkäfer (*Sitophilus granarius*) vor. Das Getreidelager wird hinreichend abgedichtet und mit gasförmigem Kohlendioxid geflutet, bis die Kohlendioxid-Konzentration 50 Vol.-% beträgt. Anschließend wird dann Ameisensäuremethylester eingeleitet, bis seine Konzentration im Getreidelager 5 g/cbm beträgt. Die Kohlendioxid-Konzentration wird während der ersten 14 Stunden durch Nachdosieren auf 50 Vol.-% gehalten. Nach 24 Stunden wird das Getreidelager gelüftet. Alle Kornkäfer inkl. ihrer Entwicklungsstadien sind tot.

Beispiel 2

In einer Mühle liegt Befall durch den Reismehlkäfer (*Tribolium confusum*) sowie durch Motten (*Ephestia kuehniella*, *Plodia interpunctella*) vor. Durch ölbeheizte Heißluftmaschinen wird nach der Abdichtung der Mühle heiße Luft in die Mühle eingeblasen, bis die Temperatur an nahezu allen Stellen der Mühle ca. 30-36°C beträgt. Insbesondere die Wände sollen diese Temperatur aufweisen. Es wird dann Kohlendioxid eingeleitet, wobei dieses zusätzlich erwärmt wird, insbesondere auf 60-70°C. Sobald eine Konzentration von 45 Vol.-% Kohlendioxid in der Mühle vorliegt, wird Ameisensäuremethylester eingeleitet, bis im Behandlungsraum dessen Gaskonzentration ca. 10 g/cbm beträgt. Diese Konzentrationen von 50 Vol.-% Kohlendioxid und 10 g/cbm Ameisensäuremethylester werden über 6 Stunden aufrechterhalten, bevorzugt durch Nachdosieren. Nach 6 Stunden wird die Mühle gelüftet. Alle Motten und Reismehlkäfer inkl. ihrer Brut bzw. Entwicklungsstadien sind tot.

Beispiel 3

In einem Tabaklager liegt Befall durch den Tabakkäfer (*Lasioderma serricornis*) vor. Das Tabaklager wird hinreichend gasdicht abgedichtet. In das Tabaklager wird dann Kohlendioxid eingeleitet, bis sich in den Tabakballen gleichbleibend Konzentrationen von Kohlendioxid von 85-90 Vol.-% messen lassen. Bei einem Rauminhalt des Tabaklagers von ca. 10 000 cbm ist dies je nach Kohlendioxid-Durchflußmenge in 6-8 Stunden erreicht. Anschließend wird Phosphorwasserstoff aus einem Vorratsbehälter oder aus einem Phosphorwasserstoff-Generator in das Tabaklager eingeleitet oder in situ im Tabaklager aus Phosphiden, bevorzugt aus Tabletten, Pellets oder Plates erzeugt, bis sich eine Phosphorwasserstoff-Konzentration von 90 ppm im Kohlendioxid/Luft-Gemisch nachweisen läßt. Die Kohlendioxid-Konzentration fällt durch Gasverlust im Laufe der Zeit langsam ab, wobei die Phosphorwasserstoff-Konzentration durch Nachdosieren nahe dem Soll-Wert von 90 ppm gehalten wird. Durch die hohe Kohlendioxid-Konzentration und des anfänglichen Einleitens sehr trockenen Kohlendioxids ist die relative Luftfeuchte im Tabaklager von 55% auf 27% abgefallen. Durch die sehr hohe Kohlendioxid-Konzentration und die damit verbundene sehr niedrige relative Luftfeuchte ist der Phosphorwasserstoff nicht korrodierend, da sich bei diesen niedrigen relativen Luftfeuchten praktisch kaum phosphorhaltige Säuren bilden, die Metalle angreifen. Bevorzugt wird der aus den Stahlflaschen eingeleitete Phosphorwasserstoff, bevorzugt im Gemisch mit Kohlendioxid oder Stickstoff als Schutzgas, zusätzlich noch von höheren Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen gereinigt, so daß der Phosphorwasserstoff frei von Verunreinigungen in den Behandlungsraum einströmt und somit absolut geruchlos ist. Außerhalb des Tabaklagers kann vorteilhafterweise der Knoblauch-Carbid-ähnliche Geruch, der sonst dem Phosphorwasserstoff anhaftet, nicht registriert werden. Nach 36 Stunden wird das Tabaklager gelüftet. Die Konzentration des Phosphorwasserstoffes kurz vor der Lüftung im Behandlungsraum beträgt nach wie vor ca. 90 ppm.

die des Kohlendioxids noch 35 Vol.-%.

Beispiel 4

- 5 Eine Mehlmühle ist von Mehlmilben (*Acarus siro*) sowie von Motten (*Ephestia kuehniella*, *Plodia interpunctella*) sowie vom Brotkäfer (*Stegobium paniceum*) und Khaprakäfer (*Trogoderma granarius*) schwer befallen. Die Mehlmühle wird hinreichend gasdicht abgedichtet und solange 75°C heißes Kohlendioxid-Gas in die Mehlmühle eingeleitet, bis die Temperatur in der Mehlmühle über 28°C liegt und die Kohlendioxid-Gaskonzentration 35 Vol.-% beträgt. Anschließend wird dann Sulfurylfluorid eingeleitet, bis dessen Konzentration 15 g/cbm erreicht. Die Kohlendioxid-Konzentration von 10 35 Vol.-% wird durch Nachdosieren ebenso aufrecht erhalten wie die Sulfurylfluorid-Konzentration. Es wird immer zuerst Kohlendioxid nachdosiert und dann Sulfurylfluorid. Nach 48 Stunden Einwirkzeit wird die Mehlmühle gelüftet und sie ist vollständig schädlingsfrei: sogar die Eier der Motten wurden vollständig abgetötet.

Beispiel 5

- 15 In einer Kirche liegt an den Ausstattungen Anobienbefall (*Anobium punctatum* De Geer) vor. Die Kirche wird hinreichend gasdicht versiegelt und dann Kohlendioxid eingeleitet, jedoch so, daß sich Temperatur und relative Luftfeuchte im Kirchenraum praktisch nicht verändern. Durch Heizgeräte und Befeuchtungseinrichtungen wird dies erreicht. Sobald die Kohlendioxid-Konzentration 70 Vol.-% erreicht hat, wird Sulfurylfluorid eingeleitet und zwar bis im Kircheninnenraum eine Konzentration von 13 g/cbm erreicht wird. Trotz der niedrigen Temperatur im Kircheninnenraum von 10°C ist die 20 Kirche nach einer Einwirkzeit von 62 Stunden nach der Lüftung schädlingsfrei, d. h. alle Stadien der Anobien sind abgetötet, auch die Eier.

Beispiel 6

- 25 In einem Museum sind von Teppichkäfern (*Anthrenus*-Arten) und Kleider-Motten (*Tineola bisselliella*) befallene Exponate vorhanden. Die befallenen Exponate werden in ein Folienzelt oder Bubble verbracht, gasdicht versiegelt und die Luft gegen eine Atmosphäre aus Stickstoff mit einem Restgehalt von weniger als 0,1 Vol.-% Sauerstoff ausgetauscht. Sobald im Behandlungsraum eine Sauerstoff-Restkonzentration von < 0,1 Vol.-% vorliegt, wird Ameisensäuremethylester 30 eingeleitet bis seine Konzentration bei 10 g/cbm liegt. Die Temperatur im Zelt beträgt 25°C. Nach 12 Stunden wird die Folieneinhausung geöffnet; die Museumsexponate sind schädlingsfrei.

Beispiel 7

- 35 In eine auf einem Anhänger installierte mobile Begasungsanlage werden von *Anobium punctatum* De Geer-befallene Möbel eingebracht und die Begasungskammer gasdicht verschlossen. Die Temperatur im Begasungscontainer wird von den vorherrschenden 18°C Ausgangstemperatur durch schrittweises Erwärmen auf 35°C erhöht. Dabei wird Kohlendioxid zugesetzt, bis eine Gaskonzentration von 40 Vol.-% Kohlendioxid vorliegt. Gleichzeitig wird die relative Atmosphärenfeuchte im Container so erhöht, daß das hygroskopische Gleichgewicht bzw. die Holzfeuchte in den Möbeln 40 nicht verändert wird, also konstant bleibt. Beim Erreichen von 35°C werden dann 10 g/cbm Ameisensäuremethylester zugesetzt. Nach 4 Stunden Einwirkzeit wird die Temperatur sukzessive bzw. schrittweise reduziert und die relative Atmosphärenfeuchte ebenfalls geregelt reduziert ohne die Holzfeuchte zu ändern. Sobald die Ausgangsbedingungen von Temperatur und relativer Feuchte wieder erreicht wurden, wird der Container gelüftet und die Möbel können entnommen werden. Sie sind von Anobien vollständig befreit.

Beispiel 8

- 50 In einer Gärtnerei sind Saatbeete von Nematoden und Ungeziefer befallen. Die Saatbeete werden mit Folien überzogen und die Säume der Folie mit Erde bedeckt oder im Erdboden vergraben, so daß sich unter der Folie ein nahezu dichter Behandlungsraum ergibt. Kohlendioxid wird dann zwischen Folie und Erdboden eingeleitet und sobald die Kohlendioxid-Konzentration an den überwiegenden Stellen unter der Folie 75 Vol.-% erreicht hat, wird Acetonitril eingeleitet. Im Behandlungsraum unter der Folie wird eine Konzentration von 15 g Acetonitril/cbm eingestellt. Nach 6 Stunden Einwirkzeit wird die Folie abgenommen und der Boden ist von Ungeziefer und Nematoden befreit.

Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zum Begasen gegen Schädlinge durch hinreichendes Abdichten eines Behandlungsraumes in dem sich Schädlinge oder von Schädlingen befallene Materialien befinden, durch Einleiten von Inertgasen, insbesondere Kohlendioxid und/oder Stickstoff, und zusätzliches Einleiten eines weiteren Begasungsmittels, **dadurch gekennzeichnet**, daß während der überwiegenden Einwirkdauer die Kohlendioxid-Konzentration zwischen 35 bis nahezu 60 100 Vol.-% beträgt oder die Sauerstoff-Restkonzentration unter 13 Vol.-% liegt und das zugesetzte Begasungsmittel oder die weiteren zugesetzten Begasungsmittel in Konzentrationsbereichen während der überwiegenden Einwirkdauer gehalten werden die unter der Letal-Konzentration oder unter den Letal-Konzentrationen für eine 100%ige Mortalität ohne Inertgaszusatz bei annähernd gleichen Temperaturbedingungen liegen.
- 65 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den/dem weiteren zugesetzten Gasen/dem zugesetzten Gas um Cyanwasserstoff und/oder Phosphorwasserstoff und/oder Methylphosphin und/oder Sulfurylfluorid und/oder Methansulfonylfluorid und/oder Brommethan und/oder Ethylenoxid und/oder Formaldehyd und/oder Carbonylsulfid und/oder Methylisothiocyanat und/oder Chlorpikrin und/oder Trichloracetonitril und/oder

Acetonitril und/oder Acrylnitril und/oder Ester wie Ameisensäuremethylester und/oder Ameisensäureethylester, und/oder Schwefelkohlenstoff und/oder Schwefeldioxid und/oder halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder Trichlorameisensäuremethylester und/oder Senföle handelt.

3. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturen im Behandlungsraum vor und/oder während des Verfahrens erhöht werden, insbesondere auf ca. 25 bis 42°C.

4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gaskonzentrationen der zugesetzten weiteren Begasungsmittel im Bereich von 50 ppm bis 15 g/cbm liegen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)